

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-214014

(43) 公開日 平成9年(1997)8月15日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 L 41/18			H 0 1 L 41/18	1 0 1 A
C 0 4 B 35/46			C 3 0 B 29/32	A
C 3 0 B 29/32			H 0 4 R 17/00	3 3 0 Z
H 0 1 L 41/09			C 0 4 B 35/46	L
41/22			H 0 1 L 41/08	L

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 5 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平8-16353

(22) 出願日 平成8年(1996)2月1日

(71) 出願人 000003078

株式会社東芝

神奈川県川崎市幸区堀川町72番地

(72) 発明者 原田 耕一

神奈川県川崎市幸区柳町70番地 株式会社

東芝柳町工場内

(72) 発明者 山下 洋八

神奈川県川崎市幸区柳町70番地 株式会社

東芝柳町工場内

(72) 発明者 嶋貫 専治

神奈川県川崎市幸区柳町70番地 株式会社

東芝柳町工場内

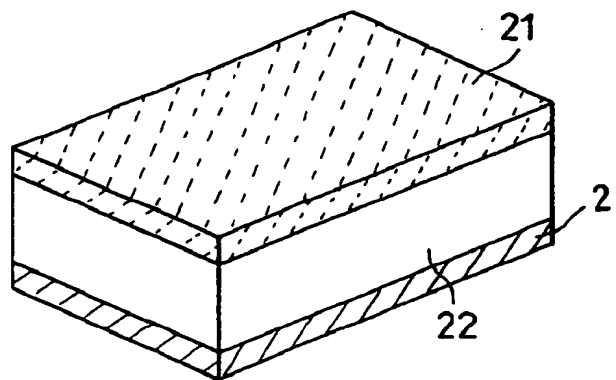
(74) 代理人 弁理士 外川 英明

(54) 【発明の名称】 圧電素子及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 高誘電率、高電気機械係数を有する圧電素子の提供。

【解決手段】  $Pb[(B1, B2)_{1-x}Tix]O_3$   
 (ただし、 $x=0\sim0.55$ 、B1はZn、Ni、Mg、Sc、InおよびYbの群から選ばれる少なくとも一種、B2はNbおよびTaから選ばれる少なくとも一種よりなるペロブスカイト化合物の単結晶からなる圧電体21表面に形成する電極層22中のガラス成分を、0.01~5wt%の範囲内にすることで誘電率、電気機械係数の高い圧電素子を得ることが可能となる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】  $Pb[(B1, B2)_{1-x}Tix]O_3$  (ただし、 $x=0\sim0.55$ 、B1はZn、Ni、Mg、Sc、InおよびYbの群から選ばれる少なくとも一種、B2はNbおよびTaから選ばれる少なくとも1種)の単結晶からなる圧電体と、この圧電体表面の一部に形成され、0.01~5wt%のガラス成分および導電性材料からなる電極層とを有することを特徴とする圧電素子。

【請求項2】 前記ガラス成分は、50wt%以上がPbOおよびZnOの少なくとも1種であることを特徴とする請求項1記載の圧電素子。

【請求項3】  $Pb[(B1, B2)_{1-x}Tix]O_3$  (ただし、 $x=0\sim0.55$ 、B1はZn、Ni、Mg、Sc、InおよびYbの群から選ばれる少なくとも一種、B2はNbおよびTaから選ばれる少なくとも1種)の単結晶からなる圧電体表面に、0.01~5wt%のガラス成分および導電性材料を含有する導電性ペースト層を形成する工程と、前記導電性ペースト層を焼結し前記圧電体表面に電極層を形成する工程とを有することを特徴とする圧電素子の製造方法。

【請求項4】 900℃以下で前記導電性ペーストを焼結することを特徴とする請求項3記載の圧電素子の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は単結晶素子に関する。

## 【0002】

【従来の技術】圧電素子は、電圧を印加することで振動が生じることを利用し、例えば人体内部を検査するための医療用診断装置や金属溶接内部の探傷を目的とする検査装置などの超音波プローブ等に利用されている。

【0003】通常、これらの超音波プローブに使用される圧電体としてはペロブスカイト構造のセラミック材料が使用されているが、セラミック材料は電気機械結合係数( $k_t$ 、 $k_{33}$ や $k_{33}^*$ )が低い、すなわち電気から振動への変換効率が低かった。

【0004】一方、ペロブスカイト構造の単結晶材料は電気機械結合係数の高い圧電材料として知られているが、この単結晶材料にスパッタや蒸着により電極を形成した場合、電極とリード線との接合などが困難であり、さらには接合面での密着強度にも問題が生じた。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】上述したように、従来の圧電素子は外部から接続されるリードとの接合性が悪いと言う問題があった。本願発明は、このような問題を解決し、外部電極との接合性が良好であり、簡便に製造できる電気機械結合係数の高い圧電素子を提供することを目的とする。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】本願第1の発明は、 $Pb[(B1, B2)_{1-x}Tix]O_3$  (ただし、 $x=0\sim0.55$ 、B1はZn、Ni、Mg、Sc、InおよびYbの群から選ばれる少なくとも一種、B2はNbおよびTaから選ばれる少なくとも1種)の単結晶からなる圧電体と、この圧電体表面の一部に形成され、0.01~5wt%のガラス成分および導電性材料からなる電極層とを有する圧電素子である。

【0007】本願第2の発明は、前記ガラス成分は、50wt%以上がPbOおよびZnOの少なくとも1種である前記第1の発明に記載の圧電素子である。本願第3の発明は、 $Pb[(B1, B2)_{1-x}Tix]O_3$  (ただし、 $x=0\sim0.55$ 、B1はZn、Ni、Mg、Sc、InおよびYbの群から選ばれる少なくとも一種、B2はNbおよびTaから選ばれる少なくとも1種)の単結晶からなる圧電体表面に、0.01~5wt%のガラス成分および導電性材料を含有する導電性ペースト層を形成する工程と、前記導電性ペーストを焼結し前記圧電体表面に電極層を形成する工程とを有する圧電素子の製造方法である。

## 【0008】

【発明の実施の形態】本願発明は、 $Pb[(B1, B2)_{1-x}Tix]O_3$  (ただし、 $x=0\sim0.55$ 、B1はZn、Ni、Mg、Sc、InおよびYbの群から選ばれる少なくとも一種、B2はNbおよびTaから選ばれる少なくとも1種よりなるペロブスカイト化合物の単結晶からなる圧電体と、この圧電体表面の一部に形成されたガラス成分の含有率が0.01~5wt%の導体からなる電極層とを有する圧電素子である。

【0009】ペロブスカイト化合物などのような酸化物は、金属との密着力が弱い。そのため、ペロブスカイト化合物からなる圧電体表面に、導電性ペーストを焼き付けて、電極層を形成する場合には、導電性ペースト中にガラス成分を添加してその密着性を高めることが必須条件となっており、通常ガラス成分を10wt%程度添加することで十分な密着強度を得ている。

【0010】本発明者らが電気機械結合係数の高い圧電体単結晶に、前述の導電性ペーストを塗布、焼き付けることで、スパッタや蒸着などの従来法と違い、簡便な装置で、リードとの接続性の高い、電極層を形成した。その結果、圧電素子の誘電率は極端に低く、正常な電気機械結合係数の値が得られなかった。

【0011】この原因について、鋭意研究の結果、導電性ペースト中のガラス成分が圧電素子に悪影響を与えるという知見を得、本発明に至った。この理由は明確でないが、理由の1つとして導電性ペースト中にガラス成分が添加されていると、ガラス成分が単結晶のペロブスカ

イト化合物の構造を変成させ、圧電性の小さいパイロクロア構造となるためであると思われる。また他の理由として、導電性ペーストを焼き付ける際に導電性ペースト中から滲み出るガラス成分が電極と圧電体との界面に層状に形成されてしまうことが予想される。このような知見に基づいて、導電性ペースト中のガラス成分を所定量にすることで誘電率及び電気機械結合係数( $k_{33}$ 、 $k_{33}$ 、 $k_t$ など)の高い圧電素子を得ることができるという本発明に至った。

【0012】以下、より詳細に本発明について説明する。図1は、本発明の圧電素子の概略斜視図である。圧電体22の対向する面にそれぞれ電極層21が形成されている。

【0013】圧電体22は所定の組成を有する単結晶であり、電極層21は、所定量のガラス成分を含有している。本発明に用いられる単結晶の圧電体は、実質的に $Pb[(B1, B2)_{1-x}Ti_x]O_3$  (ただし、 $x=0\sim0.55$ 、B1はZn、Ni、Mg、Sc、InおよびYbの群から選ばれる少なくとも一種、B2はNbおよびTaから選ばれる少なくとも1種よりなるペロブスカイト化合物であればよく、例えば10mol%以内であればPbの一部がBa、Sr、CaあるいはLaで置換されたものであってもよい。

【0014】単結晶圧電体の形状は、特に制限されず、用途によってその形状を任意なものとすることができる。また、圧電体の厚さは(電極間の距離)、使用する周波数帯によって異なり、使用する周波数帯が高くなるほど圧電体の厚さは小さく設定される。例えば、超音波プローブなどに使用する場合には100 $\mu m$ 乃至600 $\mu m$ の厚さで使用される。

【0015】本発明の電極層は、有機溶剤、導電性材料およびガラス成分からなる導電性ペーストを単結晶の圧電体表面に塗布した後、焼結することで形成される。前記導電性材料は、導電性材料であれば特に制限されずに用いることができるが、Ag、Pd、AuあるいはPt等といった金属材料が導電性材料中の50wt%以上を占めることが好ましい。

【0016】本発明に用いられるガラス成分とは、通常ガラスに含有される成分の少なくとも1種を含むものであれば良く、例えば、 $SiO_2$ 、 $B_2O_3$ 、 $PbO$ や $ZnO$ などの酸化物があげられる。これらガラス成分のうち、特に、 $PbO$ や $ZnO$ は他のガラス成分に比べ、電気機械結合係数の値の大きい圧電素子を得ることができる。したがって、ガラス成分中の $PbO$ および $ZnO$ の総量が50wt%以上とすることが好ましい。逆に、 $SiO_2$ 、 $B_2O_3$ は、圧電体の特性に与える悪影響が大きいため、ガラス成分中の $SiO_2$ 、 $B_2O_3$ の総量は50wt%以下とすることが好ましい。

【0017】これは、 $SiO_2$ 、 $B_2O_3$ が本発明に係わる圧電体のペロブスカイト構造を破壊するためと思わ

れる。電極層中のガラス成分の量が0.01wt%未満であると、圧電体との密着力を十分に取れず、5wt%を越えると圧電体の特性を低減させるため、0.01wt%以上、5wt%以下に設定する必要がある、さらには0.1wt%以上、2wt%以下とすることが好ましい。

【0018】ガラス成分の量が多いと圧電体の特性が低下する理由は、セラミックでは粒界に吸収されるべきガラス成分が結晶格子内部に入り込ことでペロブスカイト構造を崩し、パイロクロア構造としてしまうため、あるいは一部のガラス成分により電極層と圧電体との界面にガラス層を形成することためと考えられる。

【0019】電極層の厚さは、圧電体の特性を低下させないために圧電体の厚さに対して1/20以下の厚さにすることが望ましい。また圧電体との十分な密着性を得るためには0.3 $\mu m$ 以上とすることが望ましい。

【0020】電極層となる導電性ペーストからなる層を圧電体表面に形成する方法としてはスクリーン印刷法が最も一般的である。スクリーン印刷法はスクリーンに塗られた乳剤厚み及びスクリーンの目の粗さを調整することにより自由に形成厚みを調整できる。

【0021】また、導電性ペーストは、溶剤と導電性物質とから調整されるが、前記溶剤は、導電性材料やガラス成分などの電極成分を分散し得るものであれば特に制限されず用いることができ、例えばジエチレングリコールモノブチルエーテルなどの比較的粘性のあるものや、ブチルカルビトールのような粘性の低いものを用いることもできる。粘性の低いものではアクリル系バインダーやセルロース系バインダーなどを混合することもある。また安全環境保護の立場から澱粉等の水系のバインダーを用いても良い。

【0022】導電性ペーストの層を形成する方法は前述したスクリーン印刷法に限定されず、現在広く用いられているグラビア印刷、熱転写印刷あるいはスタンプ式の印刷方法などが例として挙げられる。

【0023】また、本発明の圧電素子は、その製造方法工程において、導電性ペーストを焼結させる際に、できる限り低温で焼結することが望ましい。具体的には導電性ペーストの焼結温度以上で、900℃以下、より好ましくは700℃以下で焼結することで、電気機械結合係数の値の大きい圧電素子を得ることができる。

【0024】この理由も、高温で導電性ペーストを焼結すると、ガラス成分が圧電体のペロブスカイト構造を破壊しやすい、あるいは電極層と圧電体との界面にガラス層が形成されやすくなるためと思われる。

【0025】本願発明の圧電素子は、超音波プローブ、結石破碎装置、圧電モーター、圧電プザーあるいは蒸気発生装置などに従来の圧電素子と同様に用いることができる。一例として以下に超音波プローブについて説明する。

【0026】図2は、本発明の圧電素子を用いた超音波プローブの概略斜視図である。図中、圧電体11の対向する面に電極層13、14を形成した圧電素子がアレイ状に配置されている。配列された圧電素子の片面には音響マッチング層15および音響レンズ16からなる超音波送受信面が形成されている。配列された圧電素子の超音波送受信面と対向する面にはバックリング層が形成されている。さらに電極層13はフレキシブル印刷配線板18上の配線に電気的に接続されており、電極層14はアース電極板上の配線に接続されている。

【0027】超音波プローブに用いられる圧電体は通常厚さ100～600 $\mu$ m程度で、60～360 $\mu$ m $\times$ 15～20cm程度の物が用いられる。またAg、TiあるいはAuなどを電極層として厚さ0.4～20 $\mu$ m程度に形成し、これをアレイ状に配列して用いる。

【0028】電極層13、14間に電圧を印加し、圧電体を共振させることで超音波送受信面から超音波を送信する。受信時には、超音波送受信面から受けた超音波によって圧電体を振動させ、この振動が電気的に変換される。

【0029】

【実施例】

実施例1

Pb[(Zn<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)<sub>0.91</sub>Ti<sub>0.09</sub>]O<sub>3</sub> (以下91PZN-9PTと略す) からなる単結晶ウエハーを〈100〉面と平行になるように方位を決めてダイヤモンドカッターにて1mmの厚みに切り出した。これを最終400 $\mu$ mまで研磨した。次に下記表1に示す組成比(重量比)の電極材料をジエチレングリコールモノブチルエーテルに溶かし、導電性ペーストを得た。この導電性ペーストを前記ウエハーにスクリーン印刷により塗布し、導電性ペースト層を形成した後、800℃にて10分間焼結することで5 $\mu$ m厚の電極層を形成した。この試料を4mm各にカットし、厚さ400 $\mu$ mで4mm $\times$ 4mmの圧電素子を作成した。

【0030】得られた圧電素子の容量CをLCRメーター(HEWLETT PACKERD 社製 4284A)にて測定したところ1.45nFであった。これを $\epsilon_r = Cd/\epsilon_0 S$  (式中 $\epsilon_r$ は誘電率、dは試料厚さ、 $\epsilon_0$ は真空の誘電率、

Sは電極面積である)の式にあてはめることで、この圧電素子の誘電率が4100であることが分かる。

【0031】次に200℃、1kV/mmにてこの圧電素子の分極処理を行い、ネットワーク・スペクトラムアナライザー(HEWLETT PACKERD 社製 4195A)のネットワークモードにて共振、反共振周波数を求めた。共振周波数4.825MHz、反共振周波数5.525MHzであった。

【0032】電気機械結合係数 $k_t$ は、 $k_t^2 = 0.405 \times f_r / (f_a - f_r) + 0.810$  (式中、 $f_r$ は共振周波数、 $f_a$ は反共振周波数)で通常表され、この式よりこの圧電素子の $k_t$ が53.3%であることが分かる。

【0033】この圧電素子の電極にリード線をハンダ付けしたところ、ハンダ食われは生じなかった。また、リード線と圧電素子との接着量も強く、リード線を手で強く引っ張っても剥がれは起きず、更に強い力を加えるとリード線が切れたが、電極の剥がれは生じなかった。

【0034】比較例1-1乃至1-3

電極材料の組成比を下記表1の通りにしたことを除き実施例1と全く同様にして比較例1-1乃至比較例1-3の圧電素子それぞれ作成した。

【0035】得られた圧電素子を実施例1と全く同様にして容量、誘電率を測定した。その結果を表1に併記する。さらに得られた各圧電素子を実施例1と同様の処理でリード線をハンダ付けした。

【0036】比較例1-1の圧電素子はハンダ食われが生じ、リード線を手で軽く引っ張るとリード線が容易に圧電素子から剥離してしまった。比較例1-2の圧電素子はリード線を手で強く引っ張ると圧電体から電極が剥離してしまった。剥離した圧電体の表面を走査型電子顕微鏡(SEM)で観察したところ正八面体の粒(パイロクロア構造)が観測された。電極の剥がれていない部分の断面を観察したところ、圧電体と電極との間にパイロクロア層が生成しておりひび割れが観察された。比較例1-3の圧電素子はリード線を手で引っ張ると圧電体から電極が剥離してしまった。

【0037】

【表1】

	SiO <sub>2</sub>	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	PbO	ZnO	Ag	$\epsilon_r$	$k_t$
実施例1	0.01	0.02	0.002	0.2	0.6	0.2	98.96%	4100	53.3%
比較例1-1	-	-	-	-	-	-	100	5000	53.0%
比較例1-2	0.3	0.03	4.8	0.3	2.4	0.3	94.58%	100	36.7%
比較例1-3	0.001	0.001	-	-	0.025	0.001	99.98%	4000	53.0%

【0038】実施例2乃至5

Ag粉末49g、アクリル系バインダ50gおよび下記

表 2 に示される組成のガラス成分 1 g をブチルカルビトールに溶かして導電性ペーストを調製した。

【0039】この導電性ペーストを実施例 1 と全く同様の圧電体にスタンプ式で印刷した後、700℃で 15 分熱処理し、10 μm 厚の電極層を形成し、圧電素子を作成した。

【0040】実施例 1 と全く同様に測定した結果の誘電率  $\epsilon_r$  および電気機械結合係数  $k_t$  を表 2 に併記する。得られた各圧電素子の電極にリード線をハンダ付けしたところ、いずれの圧電素子もハンダ食われは生じなかった。また、リード線と圧電素子との接着量も強く、リー

ド線を手で強く引っ張っても剥がれは起きず、更に強い力を加えるとリード線が切れたが、電極の剥がれは生じなかった。

【0041】実施例および比較例から、本発明の圧電素子は圧電体と電極層との密着力が高く、かつ誘電率、電気機械結合係数も良好であることが分かる。さらに、実施例 2 乃至 5 から、ガラス成分の中でも PbO あるいは ZnO の比率を高くすることで、圧電素子の特性を高めることが可能となることがわかる。

【0042】

【表 2】

	SiO <sub>2</sub>	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	PbO	ZnO	$\epsilon_r$	$k_t$
実施例 2	4	6	6	65	19	4000	54.1%
実施例 3	4	6	6	19	65	3500	50.1%
実施例 4	30	30	10	35	5	3000	45.3%
実施例 5	30	30	30	5	5	2500	43.3%

【0043】

【発明の効果】上述したように、本願発明によれば誘電率、電気機械結合係数の良好な圧電素子が得られる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明の圧電素子の概略斜視図。

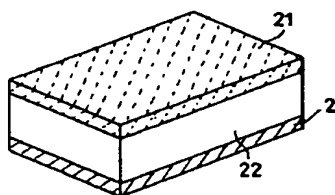
【図 2】 本発明の圧電素子を用いた超音波プローブの概略断面図。

【符号の説明】

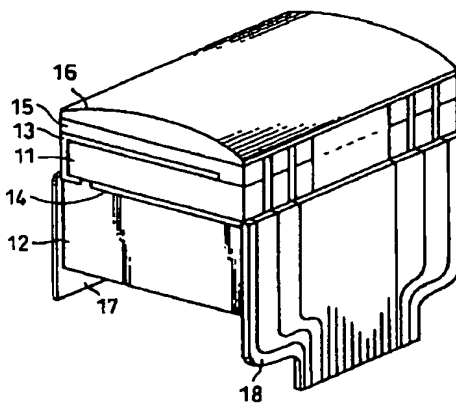
21・・・電極層

22・・・圧電体

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6

H04R 17/00

識別記号

330

庁内整理番号

F I

H01L 41/22

技術表示箇所

Z

**Patent/ public disclosure document**

**1997214014**

**[Abstract(made by the applicant)] [Claims] [Detail Description] [Drawing Description]**

**PATOLIS will not assume the accuracy or the reliability of the translation provided automatically by computer and will not be responsible for any errors, omissions or ambiguities in the translations and any damages caused by the use of the translation.**

(57)

## [ABSTRACT]

## [PROBLEM TO BE SOLVED]

High dielectric constant, an offer of a piezo electric element having high electric machine coefficient.

## [SOLUTION]

Pb

[1, two (B B)  $_{1-x}$  Ti  $_x$ ] O  $_3$  (but  $x = 0-0.55$ , B 1 get possible to get dielectric constant, a high piezo electric element of electric machine coefficient by doing electrode layers 22 glass component 0.01-5 to form in piezoelectric material table 21 face comprising of monocrystal of the perobusukaito compound that, at a minimum, it is than one kind which, at a minimum, Nb extends to kind, B 2, and is chosen by Ta chosen by group of Zn, Ni, Mg, Sc, In and Yb in a limit of wt %.)

## [WHAT IS CLAIMED IS:]

## [Claim 1]

A piezo electric element; comprising: Piezoelectric material comprising of monocrystal of Pb [1, two (B B)  $_{1-x}$  Ti  $_x$ ] O  $_3$  (at a minimum, one kind that, at a minimum, kind, B 2 are chosen by Nb and Ta that but  $x = 0-0.55$ , B 1 are chosen by group of Zn, Ni, Mg, Sc, In and Yb), Is formed by part of this piezoelectric material face, electrode layers comprising of glass component of 0.01-5 wt % and conductive material.

## [Claim 2]

A piezo electric element; according to claim 1 wherein; Said glass component is at least one kind of ZnO that more than 50wt % invite PbO.

## [Claim 3]

Production method of a piezo electric element; comprising: A production process to form electroconductivity paste bed containing glass component of 0.01-5 wt % and conductive material in piezoelectric material face comprising of monocrystal of Pb

[1, two (B B)  $_{1-x}$  Ti  $_x$ ] O  $_3$  (at a minimum, one kind that, at a minimum, kind, B 2 are chosen by Nb and Ta that but  $x = 0-0.55$ , B 1 are chosen by group of Zn, Ni, Mg, Sc, In and Yb), A production process said electroconductivity paste is sintered, and to form electrode layers in said piezoelectric material face.

## [Claim 4]

Production method of a piezo electric element; according to claim 3 wherein; It is equal to or less than 900 degrees Celsius, and said electroconductivity paste is sintered.

## [DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION]

[0001]

## [TECHNICAL FIELD OF THE INVENTION]

The present invention relates to a monocrystal element.

[0002]

## [PRIOR ART]

A piezo electric element uses that oscillation occurs by applying voltage, is used in ultrasound probe such as diagnosis equipment for medical care, by way of example only, to check the human organism inside or test equipment for the purpose of metal welding internal flaw detection.



[0003]

Usually, Ceramic material of *perobusukaito* configuration is employed for piezoelectric material employed by these ultrasound probe, but, an electric mechanical coupling coefficient ( $k_t$ ,  $k_{33}$  and  $k_{33}$  □L) is low ceramic material, in other words conversion efficiency from electricity to oscillation was low.

[0004]

On the other hand, Monocrystal material of *perobusukaito* configuration is known as the piezoelectric material that an electric mechanical coupling coefficient is high, but, when electrode was formed by sputter and evaporation in this monocrystal material, electrode and inosulation with a lead were difficult, and, besides, issue produced in cohesion coke strength with an abutting surface.

[0005]

#### [PROBLEM TO BE SOLVED BY THE INVENTION]

As mentioned earlier, As for the conventional piezo electric element, there was the issue which said that bondability with a connected lead of helix was bad from the outside. The present invention solves such a problem, bondability with an external electrode is good and it is simple and easy and is directed to that the piezo electric element that the electric mechanical coupling coefficient that can be produced is high is provided.

[0006]

#### [MEANS TO SOLVE THE PROBLEM]

Invention of the first application concerned is formed by part of piezoelectric material comprising of monocrystal of Pb

[1, two (B B)  $_{1-x}$  Ti  $_x$ ] O  $_3$  (at a minimum, one kind that, at a minimum, kind, B 2 are chosen by Nb and Ta that but  $x=0-0.55$ , B 1 are chosen by group of Zn, Ni, Mg, Sc, In and Yb) and this piezoelectric material face, it is a piezo electric element comprising electrode layers comprising of glass component of 0.01-5 wt % and conductive material.

[0007]

Invention of the second application concerned is a piezo electric element as claimed in the first invention which, at a minimum, is one kind of ZnO that more than 50wt % invite PbO as for the glass component. It is production method of a piezo electric element comprising a production process invention of the third application concerned sinters a production process to form electroconductivity paste bed containing glass component of 0.01-5 wt % and conductive material in piezoelectric material face comprising of monocrystal of Pb

[1, two (B B)  $_{1-x}$  Ti  $_x$ ] O  $_3$  (at a minimum, one kind that, at a minimum, kind, B 2 are chosen by Nb and Ta that but  $x=0-0.55$ , B 1 are chosen by group of Zn, Ni, Mg, Sc, In and Yb) and the electroconductivity paste, and to form electrode layers in the piezoelectric material face. Invention of the fourth application concerned is production method of a piezo electric element as claimed in the third invention which it is equal to or less than 900 degrees Celsius, and sinter the electroconductivity paste.

[0008]

#### [MODE FOR CARRYING OUT THE INVENTION]

The present invention, Pb

[1, two (B B)  $_{1-x}$  Ti  $_x$ ] O  $_3$  (but inclusion factor 0.01-5 of the glass component which, at a minimum, is formed by part of a kind, piezoelectric material comprising of monocrystal of the *perobusukaito* compound that, at a minimum, it is than one kind which Nb extends to B 2, and is chosen by Ta and this piezoelectric material face which Zn, Ni, Mg, Sc, In extend to  $x=0-0.55$ , B 1, and is chosen by group of Yb are piezo electric elements comprising electrode layers comprising of conductor of wt %.)

[0009]

Oxide such as *perobusukaito* compound is weak in cohesion power with metal. Therefore, When

electroconductivity paste deeply is impressed on a piezoelectric material top layer comprising of *perobusukaito* compound, and electrode layers are formed, it is mandatory requirement glass component is doped within electroconductivity paste, and to raise the adhesion, and enough cohesion coke strength is got because 10wt % degree usually dopes glass component.

[0010]

Scholars of present invention apply the above-mentioned electroconductivity paste to high piezoelectric material single crystal of an electric mechanical coupling coefficient, in what was printed, high electrode layers of a connectivity with a lead of helix were formed with before method and a difference, the equipment which were simple and easy such as sputter or evaporation. As a result, Dielectric constant of a piezo electric element was extremely low, and value of a normal electric mechanical coupling coefficient was not provided.

[0011]

About this possible cause, glass component pasting electroconductivity gets knowledge to give a piezo electric element adverse effect as a result of investigation zealously, the present invention was reached. The reason for this is not clear, but, when glass component is doped within electroconductivity paste as one of a reason, glass component metamorphoses configuration of *perobusukaito* compound of monocrystal, it seems that the reason is because it is in piezo-related small *pairokuroa* configuration. In addition, When, as other reasons, electroconductivity paste is printed, that glass component oozing out from all over the electroconductivity paste is formed in the shape of bed by interface with electrode and piezoelectric material is expected. Based on such a knowledge, the present invention to be able to get dielectric constant and a high piezo electric element of an electric mechanical coupling coefficient (33 k  $\square$ L, k 33, k t) by making glass component pasting electroconductivity predetermined dosage was reached.

[0012]

As follows, The present invention is explained more in detail. FIG. 1 is a schematic perspective diagram of a piezo electric element of the present invention. Electrode layers 21 is formed by opposed face of piezoelectric material 22 respectively.

[0013]

And piezoelectric material 22 is monocrystal having predetermined composition electrode layers 21 contains glass component of predetermined dosage. Piezoelectric material of monocrystal used for the present invention is substantial, Pb

[1, two (B B)  $1-x$  Ti  $x$ ] O<sub>3</sub> (if but  $x=0-0.55$ , B 1 are the *perobusukaito* compound that, at a minimum, it is than one kind which, at a minimum, Nb extends to kind, B 2, and is chosen by Ta chosen by group of Zn, Ni, Mg, Sc, In and Yb if, by way of example only, there is well within 10mol % it may be the thing which part of Pb is substituted for in Ba, Sr, Ca or La.)

[0014]

Configuration of monocrystal piezoelectric material is not limited in particular, the shape can be done by means of application when arbitrary. In addition, It is different, and die thickness of piezoelectric material is small, and die thickness of piezoelectric material (spacing between electrode) is set by means of an employing frequency band so that an employing frequency band becomes high. By way of example only, When it is used for ultrasound probe, it is employed with 100  $\mu$ m - die thickness of 600  $\mu$ m.

[0015]

After organic solvent, conductive material extended to electrode layers of the present invention, and having applied electroconductivity paste comprising of glass component to piezoelectric material face of monocrystal, is formed by sintering. If the conductive material is conductive material, it can be used in particular without being limited, but, it is desirable Ag, Pd, Au or for metal material Pt occupies conductive material 50wt % greater or equal.

[0016]

If glass component used for the present invention is a thing including at least one kind of component

contained by normal glass, by way of example only, oxide such as  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{PbO}$  or  $\text{ZnO}$  is given well. Among these glass component,  $\text{PbO}$  and  $\text{ZnO}$  are compared with other glass component in particular, a big piezo electric element of value of an electric mechanical coupling coefficient can be got. Therefore, It is preferable for  $\text{PbO}$  in glass component and the gross weight of  $\text{ZnO}$  to do more than 50wt %. On the contrary, because adverse effect to give a characteristic of piezoelectric material  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$  is big, what is done with the 50wt % following is desirable for glass component  $\text{SiO}_2$ , the gross weight of  $\text{B}_2\text{O}_3$ .

[0017]

It seems that  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$  damage *perobusukaito* configuration of piezoelectric material concerning the present invention as for this. If dosage of a glass component in electrode layers is less than 0.01wt %, it is not produced enough in cohesion force with piezoelectric material, more than 0.01wt %, it is equal to or less than 5wt %, and it is necessary to set to make reduce a characteristic of piezoelectric material when 5wt % is gone over, preferred what, besides, is done more than 0.1wt % with the 2wt % following.

[0018]

So that crystal lattice enters inside, and the glass component which should be absorbed puts *perobusukaito* configuration away in a grain boundary as pulling down, *paikuroa* configuration in a *komi* thing with ceramic or that glass layer is formed is collected in interface with electrode layers and piezoelectric material, and, as for the reason why a characteristic of piezoelectric material with much dosage of glass component falls, it is thought about to by glass component of part.

[0019]

It is desirable to do die thickness of electrode layers in die thickness of less than or equal to 1/20 as against die thickness of piezoelectric material not to decrease a characteristic of piezoelectric material. In addition, It is desirable to do more than 0.3  $\mu\text{m}$  to get enough adhesion with piezoelectric material.

[0020]

Screen printing is the most general for method forming the electroconductivity paste layer becoming electrode layers in piezoelectric material face. Screen printing can adjust formation thickness in free by adjusting emulsion thickness applied by screening equipment and roughness of scale division of screening equipment.

[0021]

In addition, Electroconductivity paste is coordinated with medium by conductive material, but, if the medium is the thing which can disperse in electrode component such as conductive material or glass component, is not limited particularly, and it can be used, by way of example only,, a thing with viscosity of comparing of diethylene glycol monomethyl tertiary butyl, a low thing of viscosity such as for example Luke agate torr can be used. There can be the thing that acryl system binder or cellulose stem binder are mixed with a low thing of viscosity. In addition, Binder of river system of amylum may be used from position of safe environmental protection.

[0022]

Method forming bed of electroconductivity paste is not limited to previously described screen printing, now gravure printing used broadly, heat transfer printing or print mode of a code stamp expression is given as example.

[0023]

In addition, When a piezo electric element of the present invention makes electroconductivity paste sinter in the production method production process, what is sintered with cold temperature is desirable as possible. For concreteness, It is higher than sintering temperature of electroconductivity paste, and more preferably than less than 900 degrees Celsius it is equal to or less than 700 degrees Celsius, and a big piezo electric element of value of an electric mechanical coupling coefficient can be got in what is sintered.

[0024]

It seems glass component is easy to damage *perobusukaito* configuration of piezoelectric material when the reason for this sinters electroconductivity paste in elevated temperature or that it is easy to become form interface with electrode layers and piezoelectric material glass layer.

[0025]

A piezo electric element of the present invention can be used same as a conventional piezo electric element to ultrasound probe, calculus shredding equipment, a piezoelectric motor, piezo buzzer or vapor efflux equipment. Ultrasound probe is explained as an example in the following.

[0026]

FIG. 2 is a schematic perspective diagram of ultrasound probe with the use of a piezo electric element of the present invention. Out of figure, the piezo electric element which formed electrode layers 13, 14 on an opposed plane of piezoelectric material 11 is disposed to the letter of an array. Sound matching layer 15 and ultra audible sound transmit and receive face comprising of acoustic lens 16 are formed in single sided of an arranged piezo electric element. Backing layer is formed in ultra audible sound transmit and receive side side of an arranged piezo electric element. Electrode layers 13 more is connected to electric wiring in flexible printed wire board 18 electrically, electrode layers 14 is connected to electric wiring in earth electrode plate.

[0027]

Piezoelectric material used for ultrasound probe is usually 100-600 die thickness  $\mu\text{m}$  degree, and article of 60-360  $\mu\text{m}$  around  $\phi 15\text{-}20\text{cm}$  is used. In addition, Ag, Ti or Au is formed in 0.4-20 die thickness  $\mu\text{m}$  degree as electrode layers, this is arranged to the letter of an array, and it is used.

[0028]

Voltage is applied to electrode layers 13, 14 ken, because resonance can place piezoelectric crystal, ultra audible sound is transmitted from ultra audible sound transmit and receive face. At the time of reception, it makes piezoelectric material oscillate by means of ultra audible sound received from ultra audible sound transmit and receive side, this oscillation is converted for electricity.

[0029]

#### [EXAMPLE]

Azimuth was decided to become in parallel with  $\langle 100 \rangle$ , and a monocrystal wafer comprising of example 1 Pb

$[(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.91}\text{Ti}_{0.09}]\text{O}_3$  (it is abbreviated to 91PZN-9PT as follows) was cut and brought down in thickness of 1mm with a diamond cutter. This was ground to 400  $\mu\text{m}$  for the last time. Next, Electrode material charges of a composition ratio shown in the following table 1 (a weight ratio) are dissolved in diethylene glycol thing methyl tertiary butyl, electroconductivity paste was got. This electroconductivity paste is applied to the wafer by screen printing, after having formed the electroconductivity paste layer, electrode layers of five  $\mu\text{m}$  *atsu* were formed by sintering at 800 degrees Celsius for 10 minutes. This sample is cut in 4mm *kaku*, a piezo electric element of 4mm  $\times$  4mm was made in 400 die thickness  $\mu\text{m}$ .

[0030]

It was 1.45nF when capacity C of a provided piezo electric element was measured with a LCR meter (4284A made in HEWLETT PACKERD company). Permittivity of this piezo electric element is 4100 by applying this to an expression of  $\epsilon_r = C d / \epsilon_0 S$  (electric constant, S are electrode plane product sample die thickness,  $\epsilon_0$  dielectric constant, d  $\epsilon_r$  out of an expression).

This situation is understood.

[0031]

Next, Polarization disposal of these piezo electric elements is done in 200 degrees Celsius, 1kV/mm, resonance, anti-resonant frequency were demanded in a network mode of a network spectrum analyzer (4195A made in HEWLETT PACKERD company). It was resonance frequency 4.825MHz, anti-resonant frequency 5.525MHz.

[0032]

Electric mechanical coupling coefficient  $k_t$  is usually expressed with  $=0.405 \cdot k_t^2 f_r / (f_a - f_r) + 0.810$  (an expression,  $f_r$ , resonance frequency,  $f_a$ , anti-resonant frequency),  $k_t$  of this piezo electric element is 53.3% than this expression. This situation is understood.

[0033]

It was eaten solder, and it was not produced when soldering did a lead in electrode of this piezo electric element. In addition, Even if quantity of adhesion with a lead and a piezo electric element strongly strongly pulls a lead with hand, too, peeling does not get up, when it was forced more, and it karu in force, a lead was sharp, but, the peeling of electrode did not produce.

[0034]

It was done in much the same way as example 1 except that comparative example 1-1 - a composition ratio of 1-3 electrode material charges was done according to the following table 1, and piezo electric element each of comparative example 1-1 - comparative example 1-3 was made.

[0035]

A provided piezo electric element was done in much the same way as example 1, and capacity, dielectric constant were measured. The result is written jointly for table 1. Even more particularly, soldering did a lead by attention same as example 1 with each provided piezo electric element.

[0036]

Solder food I produce a piezo electric element of comparative example 1-1, when a lead was pulled with hand lightly, a lead has exfoliated from a piezo electric element easily. When a piezo electric element of comparative example one or two strongly pulled a lead by hand, electrode has exfoliated from piezoelectric material. A drop of regular octahedron (paikuroa configuration) is observed when a top layer of the piezoelectric material which exfoliated is observed in scanning electron microscope (SEM). *paikuroa* bed generates between piezoelectric material and electrode, and crazing is observed when a cross section of the division which does not come off of electrode is observed. When a piezo electric element of comparative example 1-3 pulled a lead by hand, electrode has exfoliated from piezoelectric material.

[0037]

TABLE 1

	SiO <sub>2</sub>	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	PbO	ZnO	Ag	εr	kt
実施例1	0.01	0.02	0.002	0.2	0.6	0.2	98.968	4100	53.3%
比較例1-1	-	-	-	-	-	-	100	5000	53.0%
比較例1-2	0.3	0.03	4.8	0.3	2.4	0.3	94.580	100	36.7%
比較例1-3	0.001	0.001	-	-	0.025	0.001	99.989	4000	53.0%

[0038]

Example 2 - 5Ag powder 49g, acryl system binder 50g and glass component 1g of composition shown in the following table 2 were dissolved in Luke agate torr, and electroconductivity paste was prepared.

[0039]

After having printed this electroconductivity paste with code stamp type in piezoelectric material in much the same way as example 1, it is heat-treated at 700 degrees Celsius for 15 minutes, electrode layers of ten mu m *atsu* are formed, a piezo electric element was made.

[0040]

Dielectric constant  $\epsilon_r$  of the result which measured in much the same way as example 1 and electric mechanical coupling coefficient  $k_t$  are written jointly for table 2. It was eaten solder, and which piezo electric element was not produced when soldering did a lead in electrode of each provided piezo electric element either. In addition, Even if quantity of adhesion with a lead and a piezo electric element strongly strongly pulls a lead with hand, too, peeling does not get up, when it was forced more, and it karu in force, a lead was sharp, but, the peeling of electrode did not produce.

[0041]

From embodiment and a comparative example, as for the piezo electric element of the present invention, cohesion force with piezoelectric material and electrode layers is high and dielectric constant, an electric mechanical coupling coefficient are good, too. This situation is understood. Even more particularly, That a characteristic of a piezo electric element gets possible to be raised in glass component from example 2 - 5 by lifting percentage of ZnO is understood.

[0042]

[TABLE 2]

	SiO <sub>2</sub>	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	PbO	ZnO	$\epsilon_r$	$k_t$
実施例2	4	6	6	65	19	4000	54.1%
実施例3	4	6	6	19	65	3500	50.1%
実施例4	30	30	10	35	5	3000	45.3%
実施例5	30	30	30	5	5	2500	43.3%

[0043]

#### [EFFECT OF THE INVENTION]

As mentioned earlier, Dielectric constant, a good piezo electric element of an electric mechanical coupling coefficient are provided according to the present invention.

#### [BRIEF DESCRIPTION OF DRAWINGS]

##### [FIG. 1]

It is a schematic perspective diagram of a piezo electric element of the present invention.

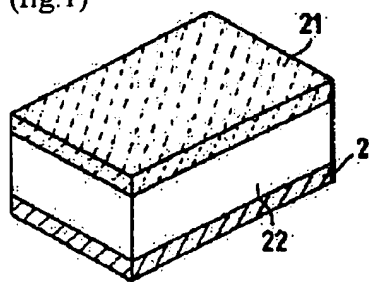
##### [FIG. 2]

It is a schematic cross-sectional view of ultrasound probe with the use of a piezo electric element of the present invention.

#### [DENOTATION OF REFERENCE NUMERALS]

21... electrode layers 22... piezoelectric material

(fig.1)



(fig.2)

